

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-187702

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

C01B 3/00

F17C 11/00

H01M 8/00

H01M 8/06

(21)Application number : 2000-388043

(71)Applicant : DENSEI:KK

SEKISUI CHEM CO LTD

ICHIKAWA MASARU

(22)Date of filing : 21.12.2000

(72)Inventor : ICHIKAWA MASARU

SUKAI YASUNORI

UTAGAWA TADASHI

SAKURAMOTO TADASHI

FUKAYA KAZUHIRO

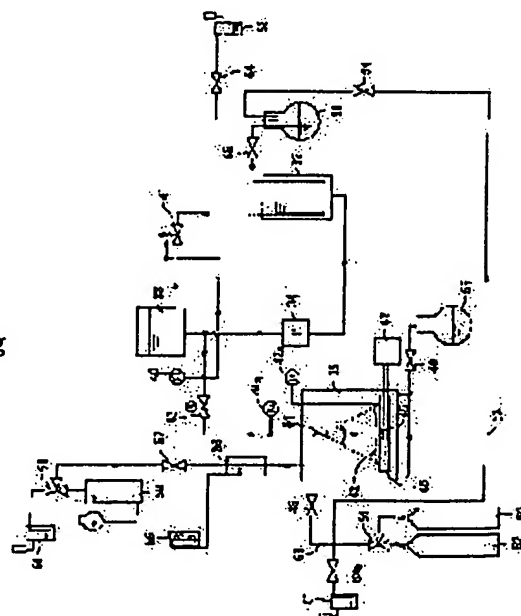
TSUCHIYAMA KAZUO

## (54) HYDROGEN STORAGE/SUPPLY SYSTEM AND HYDROGEN STORAGE/ SUPPLY APPARATUS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the reaction efficiency of hydrogen addition reaction or dehydrogenation reaction utilized for the storage or the supply of hydrogen.

SOLUTION: The hydrogen storage/supply apparatus 30 is provided with 1st liquid vessels 31 and 32 each housing a hydrogen storage body or 2nd liquid vessels 31 and 32 each housing a hydrogen supply body, a reaction furnace 35, where the hydrogen addition reaction or the dehydrogenation reaction is performed and a catalyst 42 used for the hydrogen addition reaction or the dehydrogenation reaction is included, a jetting structure part having a jetting nozzle 44 for jetting the hydrogen storage body or the hydrogen supply body to be supplied to the reaction furnace 35 mistily toward the catalyst 42 and a cooling vessel 36 for cooling the hydrogen storage body or the hydrogen supply body generated in the reaction furnace 35.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-187702

(P2002-187702A)

(43) 公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-730-1* (参考)
C 0 1 B 3/00		C 0 1 B 3/00	B 3 E 0 7 2
F 1 7 C 11/00		F 1 7 C 11/00	C 4 G 0 4 0
H 0 1 M 8/00		H 0 1 M 8/00	Z 4 G 1 4 0
	8/06		R 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-389043(P2000-389043)

(22) 出願日 平成12年12月21日(2000.12.21)

(71) 出願人 391026106

株式会社電制

北海道札幌市厚別区下野幌テクノパーク1  
丁目2番1号

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(71) 出願人 597039939

市川 勝

北海道札幌市西区八軒3条西4丁目4-22  
-22

(74) 代理人 100037859

弁理士 渡辺 秀治 (外1名)

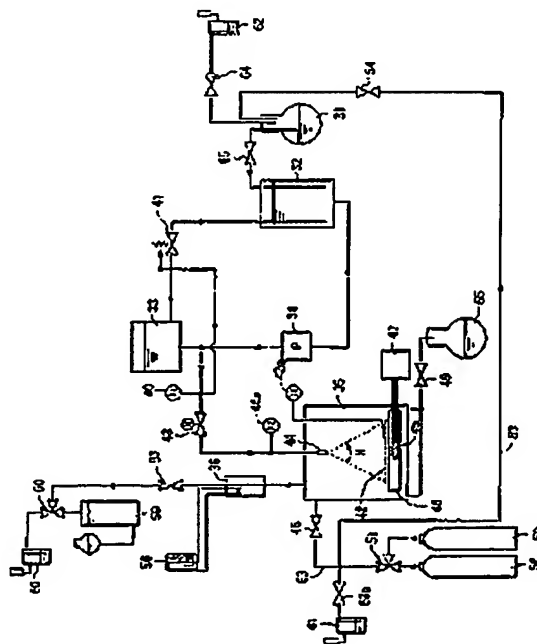
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素貯蔵・供給システムおよび水素貯蔵・供給装置

(57) 【要約】

【課題】 水素の貯蔵または供給に利用する水素付加反応あるいは脱水素反応の反応効率を高めること。

【解決手段】 水素貯蔵体を入れた第一液槽31、32または水素供給体を入れた第二液槽31、32と、水素付加反応または脱水素反応を行うと共に、水素付加反応または脱水素反応に利用する触媒42とを備えた反応炉35と、反応炉35に供給する水素貯蔵体または水素供給体を、触媒42に向けて霧状に噴射する噴射ノズル44を持つ噴射機構部と、反応炉35で生成した水素貯蔵体または水素供給体を冷却する冷却槽36とを備えた水素貯蔵・供給装置30とすること。



33 加圧タンク（噴射機構部の一部）

\* 42 触媒

34 ポンプ（噴射機構部の一部）

44 噴射ノズル（噴射機構部の一部）

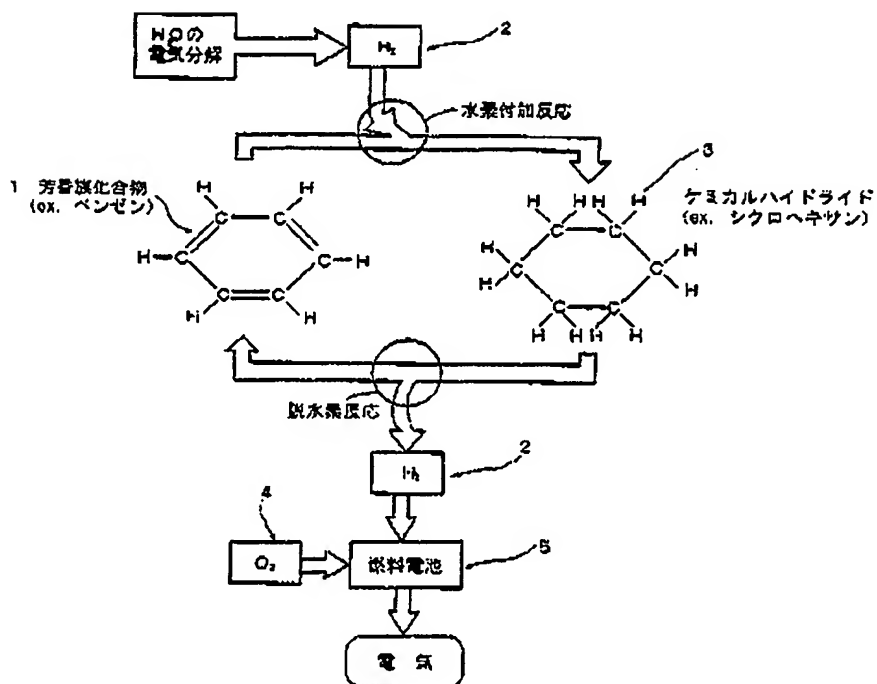
35 反応炉

45 ヒータ

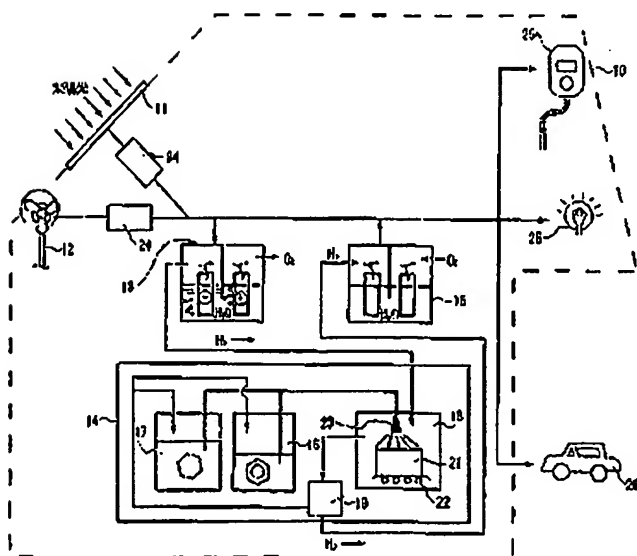
36 冷却槽

\*

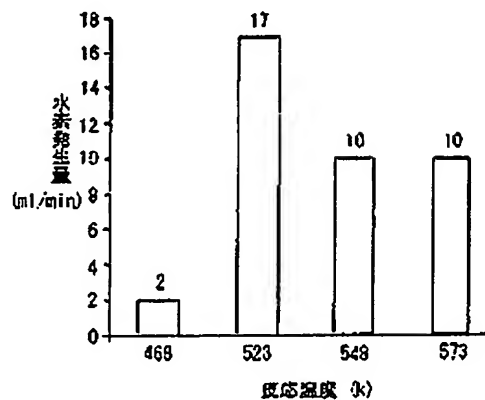
【図1】



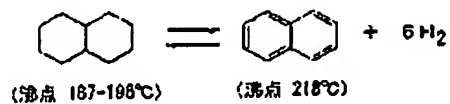
【図2】



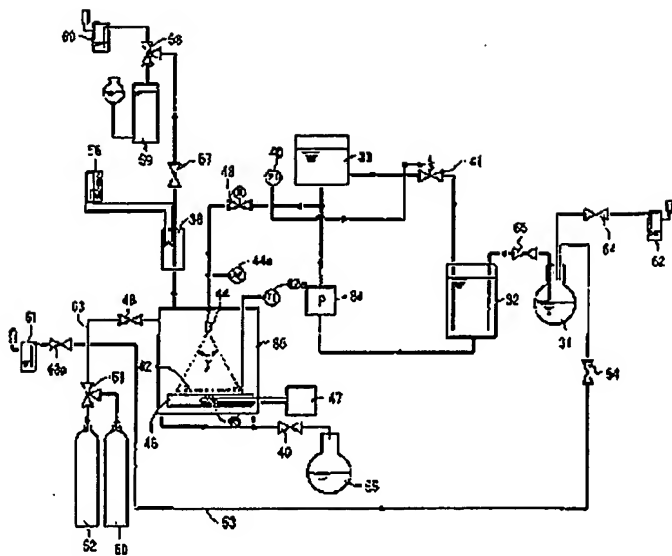
【図4】



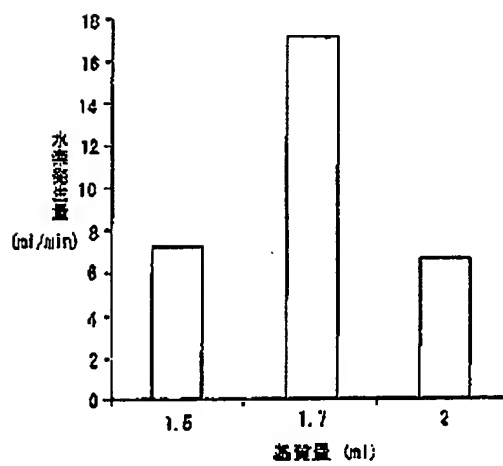
【図6】



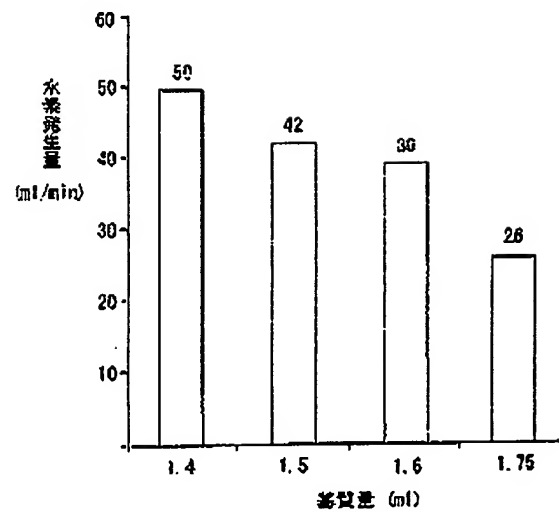
【図3】



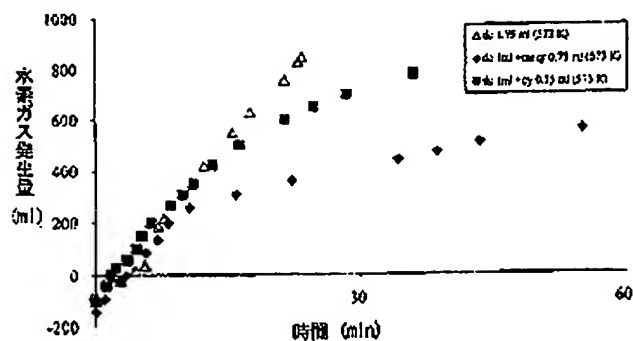
【図5】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 市川 勝  
北海道札幌市西区八軒3条西4丁目4-22

(72)発明者 須貝 保徳  
北海道札幌市厚別区下野幌テクノパーク1  
丁目2番1号 株式会社電制内

(72)発明者 歌川 忠  
北海道札幌市厚別区下野幌テクノパーク1  
丁目2番1号 株式会社電制内

(72)発明者 桜元 正  
北海道札幌市厚別区下野幌テクノパーク1  
丁目2番1号 株式会社電制内

(72)発明者 深谷 和弘  
茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業  
株式会社筑波研究所内

(72)発明者 土山 和夫  
茨城県つくば市和台32番地 積水化学工業  
株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 3E072 EA10

4G040 AA12 AA42

4G140 AA12 AA42

5H027 AA02 BA13 DD00 DD01

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水素と反応して、その水素を貯蔵する芳香族化合物から成る水素貯蔵体と、水素を放出して上記芳香族化合物に変化する水素供給体との間における水素付加反応および脱水素反応を利用して水素の貯蔵および供給を行う水素貯蔵・供給システムであって、

水素付加反応または脱水素反応の内、少なくともいずれか1つの水素反応に利用する触媒に、上記水素貯蔵体または上記水素供給体を露状に噴射する噴射ノズルを備えた水素反応装置と、

上記水素反応装置内における水素付加反応のために水素を供給する水素供給装置と、

上記水素反応装置内における脱水素反応によって生成された水素を利用して発電する発電装置と、を備えることを特徴とする水素貯蔵・供給システム。

【請求項2】水素と反応して、その水素を貯蔵する芳香族化合物から成る水素貯蔵体と、水素を放出して上記芳香族化合物に変化する水素供給体との間における水素付加反応および脱水素反応を利用して水素の貯蔵および供給を行う水素貯蔵・供給システムであって、

上記水素付加反応若しくは上記脱水素反応の内少なくともいずれか1つの水素反応に利用する触媒を加熱するヒータを備えた水素反応装置と、

上記水素反応装置内における水素付加反応のために水素を供給する水素供給装置と、

上記水素反応装置内における脱水素反応によって生成された水素を利用して発電する発電装置と、を備えることを特徴とする水素貯蔵・供給システム。

【請求項3】前記芳香族化合物を、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、ビフェニル、フェナスレンおよびそれらのアルキル置換体の内のいずれか1つまたはいずれかを複数混合したものとすることを特徴とする請求項1または2記載の水素貯蔵・供給システム。

【請求項4】水素と反応して、その水素を貯蔵する芳香族化合物から成る水素貯蔵体と、水素を放出して上記芳香族化合物に変化する水素供給体との間における水素付加反応または脱水素反応を利用して水素の貯蔵または供給を行う水素貯蔵・供給装置であって、

上記水素貯蔵体を入れた第一液槽または上記水素供給体を入れた第二液槽の内少なくともいずれか1つの液槽と、

上記水素付加反応または上記脱水素反応を行うと共に、上記水素付加反応に利用する触媒とを備えた反応炉と、上記反応炉に供給する上記水素貯蔵体または上記水素供給体を、上記触媒に向けて露状に噴射する噴射ノズルを待つ噴射機構部と、

上記反応炉で生成した上記水素貯蔵体または上記水素供給体を冷却する冷却槽と、を備えることを特徴とする水素貯蔵・供給装置。

【請求項5】前記噴射機構部は、前記水素貯蔵体または前記水素供給体を所定の周期で噴射するパルス噴射を行うことを特徴とする請求項4記載の水素貯蔵・供給装置。

【請求項6】前記パルス噴射は、0.5から30秒の範囲の所定時間間隔で噴射と停止を繰り返すものであることを特徴とする請求項5記載の水素貯蔵・供給装置。

【請求項7】水素と反応して、その水素を貯蔵する芳香族化合物から成る水素貯蔵体と、水素を放出して上記芳香族化合物に変化する水素供給体との間における水素付加反応または脱水素反応を利用して水素の貯蔵または供給を行う水素貯蔵・供給装置であって、

上記水素貯蔵体を入れた第一液槽または上記水素供給体を入れた第二液槽の内少なくともいずれか1つの液槽と、

上記液槽から送られた上記水素貯蔵体の水素付加反応または上記水素供給体の脱水素反応の内、少なくともいずれか1つの水素反応を行うと共に、上記水素反応に利用する触媒とを備えた反応炉と、

上記水素付加反応をさせる際に前記触媒を60度から120度の範囲の温度に、また、前記脱水素反応をさせる際に前記触媒を200度から400度の範囲の温度にするように加熱するヒータと、

上記反応炉で生成した上記水素貯蔵体または上記水素供給体を冷却する冷却槽と、を備えることを特徴とする水素貯蔵・供給装置。

【請求項8】前記芳香族化合物を、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、ビフェニル、フェナスレンおよびそれらのアルキル置換体の内のいずれか1つまたはいずれかを複数混合したものとすることを特徴とする請求項4から7のいずれか1項記載の水素貯蔵・供給装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素を貯蔵し、自動車あるいは家庭用等の燃料電池に水素を供給する水素貯蔵・供給システムおよび水素貯蔵・供給装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】年々、エネルギーの消費量が増大し、特に都市部では発電所からの電力供給が追いつかなくなる等の問題が発生している。現在、日本の電力は、その約半分を火力発電に、約3割～4割を原子力に、残りを水力発電や風力発電等に依存している。

【0003】しかし、火力発電の燃料である石油は、化石燃料であるため、その供給に限りがある。さらに、石油を燃やした後に発生する二酸化炭素、NOX等の排ガスは、地球温暖化をはじめとする地球環境悪化の元凶となっている。また、原子力は、放射性廃棄物の処理あるいは発電所における事故が問題視されている。

【0004】しかしながら、快適な生活を求め、それを維持するには、ある程度の環境問題や放射線発生リスクに目をつぶり、火力発電や原子力発電に頼らざるを得ないというのが、日本のみならず世界の現状である。なお、水力発電は、季節による電力供給の不安定さ、発電所建設に伴う森林伐採、発電効率の低さが問題であり、電力供給方法としては衰退してきている。また、風力発電や地熱発電は、まだまだコスト的に高いものであり、小規模に限られている。

【0005】一方、自動車の燃料に目を向けると、現在、ガソリン、軽油、プロパンガス等の炭化水素系の燃料が主として用いられている。最近では、「環境にやさしい」ことがキャッチフレーズになってきており、排ガスをできるだけ抑えるべく、電気とガソリンの両方で切替走行できるハイブリッド自動車が発用化されている。しかし、ハイブリッド自動車の場合でも、依然としてガソリン等の炭化水素燃料を使用せざるを得ない。

【0006】このような発電や自動車開発の現状から、最近、水素燃料が注目されてきている。水素は、水の電気分解により生成できる。このため、海水や河川の水を電気分解することを考えれば、水素燃料は無尽蔵に存在することになる。また、水素は、燃焼後に二酸化炭素を発生しないクリーンなエネルギー源である。このような長所から、水素は、ガソリン、石油のような炭化水素燃料の代替燃料として注目されている。

【0007】しかし、水素は常温で気体であるため、液体や固体に比べて、貯蔵や運搬が難しい。しかも、水素は可燃性物質であり、空気と所定の混合比になると、ちょっとした電気火花の存在下でも爆発してしまう。このため、水素は、取り扱いに極めて注意を要する燃料である。水素を気体の状態で高圧ボンベに貯蔵することも可能であるが、貯蔵量が限られると共に高圧封入にコストがかかる。

【0008】このような問題を解決する技術に、特開平7-192746号公報に開示されるように、水素吸蔵合金に水素を反応させて貯蔵する方法が知られている。しかし、La-Ni系、Ti-Fe系等の水素吸蔵合金は重く、可搬式の水素貯蔵装置としては問題がある。また、既存の水素吸蔵合金は、吸蔵できる水素量が多くても約3重量%に過ぎず、貯蔵する水素量をもっと多くしたいとの要求もある。さらに、水素吸蔵合金が高価であることも問題である。

【0009】そこで、安全性、運搬性、貯蔵能力、低コスト化にすぐれた水素貯蔵方法として、ベンゼンやナフタレンのような炭化水素が注目されている。これらの炭化水素は、運搬性に優れているという長所を有している。

【0010】ベンゼンとヘキサンは同じ炭素数を有する環状炭化水素であるが、ベンゼンは炭素同士の結合が二重結合である不飽和炭化水素であるのに対し、シクロヘ

キサンは二重結合を持たない飽和炭化水素である。ベンゼンの水素付加反応によりシクロヘキサンが得られ、シクロヘキサンの脱水素反応によりベンゼンが得られる。また、ナフタレンの水素付加反応によりデカリンが得られ、デカリンの脱水素反応によりナフタレンが得られる。すなわち、これらの炭化水素の水素付加・脱水素反応を利用することにより、水素の貯蔵および供給が可能となるのである。

【0011】

10 【発明が解決しようとする課題】しかし、ベンゼンとシクロヘキサンとの反応に代表される水素付加反応あるいは脱水素反応とを利用して、水素の貯蔵または供給を実用化するには、さらに反応効率を高める必要がある。特に、ベンゼンあるいはシクロヘキサンといった液体原料と触媒との作用が問題となっている。

【0012】本発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、水素の貯蔵あるいは供給に必要な原料の反応性を高めることを目的とする。

【0013】

20 【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため、本発明は、水素と反応して、その水素を貯蔵する芳香族化合物から成る水素貯蔵体と、水素を放出して上記芳香族化合物に変化する水素供給体との間における水素付加反応および脱水素反応を利用して水素の貯蔵および供給を行う水素貯蔵・供給システムであって、水素付加反応または脱水素反応の内、少なくともいずれか1つの水素反応に利用する触媒に、水素貯蔵体または水素供給体を露状に噴射する噴射ノズルを備えた水素反応装置と、水素反応装置内における水素付加反応のために水素を供給する水素供給装置と、水素反応装置内における脱水素反応によって生成された水素を利用して発電する発電装置とを備えた水素貯蔵・供給システムとするようにしている。

30 【0014】このため、水素反応装置内において、水素貯蔵体または水素供給体（以後、原料という）が均一かつ適度な量の液滴状態で触媒表面を覆うこととなり、水素の貯蔵あるいは供給効率が極めて高くなる。この結果、天然ガスや石油を精製・改質する際に発生する水素を効率よく貯蔵できる。また、水素反応装置から排出される水素を燃料電池に導き、家庭用あるいは病院用の自家発電に使用したり、発電所からの電力供給の変動に応じて補助的に使用することができる。さらに、水素貯蔵体に外部からの水素を付加して水素供給体を製造することもできる。したがって、家庭や工場において、自立したエネルギー変換システムを構築できる。

40 【0015】また、別の発明は、水素と反応して、その水素を貯蔵する芳香族化合物から成る水素貯蔵体と、水素を放出して芳香族化合物に変化する水素供給体との間における水素付加反応および脱水素反応を利用して水素の貯蔵および供給を行う水素貯蔵・供給システムであっ



て、水素付加反応若しくは脱水素反応の内少なくともいずれか1つの水素反応に利用する触媒を加熱するヒータを備えた水素反応装置と、水素反応装置内における水素付加反応のために水素を供給する水素供給装置と、水素反応装置内における脱水素反応によって生成された水素を利用して発電する発電装置とを備えた水素貯蔵・供給システムとするようにしている。

【0016】このため、水素反応装置内において、触媒の温度低下により、原料と触媒との反応率が低下する危険性がなくなり、水素の貯蔵あるいは供給効率が極めて高くなる。この結果、天然ガスや石油を精製・改質する際に発生する水素を効率よく貯蔵できる。また、排出される水素を家庭用あるいは病院用の自家発電に使用したり、発電所からの電力供給の変動に応じて補助的に使用したりすることができる。さらに、水素貯蔵体に外部からの水素を付加して水素供給体を製造することもできる。したがって、家庭や工場において、自立したエネルギー変換システムを構築できる。

【0017】また、別の発明は、上述の発明における芳香族化合物を、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、ビフェニル、フェナスレンおよびそれらのアルキル置換体の内のいずれか1つまたはいずれかを複数混合したものとした水素貯蔵・供給システムとするようにしている。

【0018】これらの原料は、炭素同士の二重結合に水素が付加することにより、水素を貯蔵する。水素付加後の水素供給体は、水素を放して元の水素貯蔵体に戻る。すなわち、上述の原料は、水素のリサイクルに適した原料である。一方、上述の原料の水素付加反応に際して利用される触媒は、すでに研究開発されて熟知されている。このため、上述の原料を用いると、実用化の上で開発コストを抑えることができる。

【0019】また、別の発明は、水素と反応して、その水素を貯蔵する芳香族化合物から成る水素貯蔵体と、水素を放出して芳香族化合物に変化する水素供給体との間における水素付加反応および脱水素反応を利用して水素の貯蔵および供給を行う水素貯蔵・供給装置であって、水素貯蔵体を入れた第一液槽または水素供給体を入れた第二液槽の内少なくともいずれか1つの液槽と、水素付加反応または脱水素反応を行うと共に、水素付加反応に利用する触媒とを備えた反応炉と、反応炉に供給する水素貯蔵体または水素供給体を、触媒に向けて霧状に噴射する噴射ノズルを持つ噴射機構部と、反応炉で生成した水素貯蔵体または水素供給体を冷却する冷却槽とを備えた水素貯蔵・供給装置とするようにしている。

【0020】このため、原料が均一かつ適度な液膜の状態で触媒表面を覆うこととなり、水素の貯蔵あるいは供給効率が極めて高くなる。したがって、石油精製プラントのような水素供給装置、燃料電池を用いた家庭用自家

発電等の発電装置とを含めたシステムに導入できる。

【0021】また、別の発明は、上述の発明における噴射機構部を、水素貯蔵体または水素供給体を所定の周期で噴射するパルス噴射を行うものとした水素貯蔵・供給装置としている。このため、原料が触媒の表面により均一かつ適度な液膜を形成する状況をつくりやすい。連続噴射では、供給量が多すぎて触媒表面からこぼれ落ちたり、逆に供給量が少なすぎて水素発生量または水素貯蔵量が抑制されやすいからである。

10 【0022】また、別の発明は、上述の発明におけるパルス噴射を、0.5から30秒の範囲の所定時間間隔で噴射と停止を繰り返すものとした水素貯蔵・供給装置としている。このため、触媒表面に最適な液膜を形成することができる。したがって、水素発生量または水素貯蔵量をより多くすることができる。

【0023】また、別の発明は、水素と反応して、その水素を貯蔵する芳香族化合物から成る水素貯蔵体と、水素を放出して芳香族化合物に変化する水素供給体との間における水素付加反応または脱水素反応を利用して水素の貯蔵または供給を行う水素貯蔵・供給装置であって、水素貯蔵体を入れた第一液槽または水素供給体を入れた第二液槽の内少なくともいずれか1つの液槽と、液槽から送られた水素貯蔵体の水素付加反応または水素供給体の脱水素反応の内、少なくともいずれか1つの水素反応を行うと共に、水素反応に利用する触媒とを備えた反応炉と、水素付加反応をさせる際に触媒を60度から120度の範囲の温度に、また、脱水素反応をさせる際に触媒を200度から400度の範囲の温度にするように加熱するヒータと、反応炉で生成した水素貯蔵体または水素供給体を冷却する冷却槽とを備えた水素貯蔵・供給装置としている。

【0024】このため、水素反応装置内において、触媒の温度低下により、原料と触媒との反応率が低下する危険性がなくなり、水素の貯蔵あるいは供給効率が極めて高くなる。この結果、天然ガスや石油を精製・改質する際に発生する水素を効率よく貯蔵できる。特に、水素貯蔵体としてベンゼンを用いた場合に、最適の水素貯蔵が可能となると共に、水素供給体にシクロヘキサンを用いた場合にも最適の水素供給が可能となる。

40 【0025】また、別の発明は、上述の発明における芳香族化合物を、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、ビフェニル、フェナスレンおよびそれらのアルキル置換体の内のいずれか1つまたはいずれかを複数混合したものとした水素貯蔵・供給装置とするようにしている。

【0026】これらの原料は、炭素同士の二重結合に水素が付加することにより、水素を貯蔵する。水素付加後の水素供給体は、水素を放して元の水素貯蔵体に戻る。すなわち、上述の原料は、水素のリサイクルに適した原料である。一方、上述の原料の水素付加反応に際して利

用される触媒は、すでに研究開発されて熟知されている。このため、上述の原料を用いると、実用化の上で開発コストを抑えることができる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る水素貯蔵・供給システムおよび水素貯蔵・供給装置の各実施の形態について、図面に基づいて説明する。

【0028】図1は、芳香族化合物の水素化反応と、その芳香族化合物の水素化反応により生成した化合物（以後、ケミカルハイドライドという）の脱水素反応とを利用して水素を貯蔵あるいは供給する原理を示す図である。

【0029】ベンゼン等の芳香族化合物1は、水の電気分解等により生成した水素2と水素化反応をして、シクロヘキサン等のケミカルハイドライド3となる。具体的には、芳香族化合物1の炭素間の二重結合に水素2が付加する。すなわち、水素2は、ケミカルハイドライド3の形で貯蔵されることになる。

【0030】また、ケミカルハイドライド3は、脱水素反応により、芳香族化合物1と水素2となる。一方、水素2は、酸素4と共に燃料電池5内に供給される。燃料電池5は、水の電気分解と逆の原理で、電気をつくる。

【0031】このように、芳香族化合物1は、水素を貯蔵できる水素貯蔵体として機能し、ケミカルハイドライド3は水素を外部に供給する水素供給体として機能する。このため、芳香族化合物1とケミカルハイドライド3とのサイクルを利用した水素貯蔵・供給システムが形成できる。

【0032】次に、図1に示した原理を利用した水素貯蔵・供給システムの一例について説明する。なお、以後、ケミカルハイドライド等の原料に、番号を付さない。

【0033】図2は、エネルギー自立型の家庭用自家発電を例とした水素貯蔵・供給システムを模式的に示す図である。家屋10に設けた水素貯蔵・供給システムは、主に、屋根等に設置した太陽電池11と、風力発電機12と、電解装置13と、水素反応装置14と、燃料電池15とを備えている。

【0034】水素反応装置14は、ベンゼンに代表される芳香族化合物からなる水素貯蔵体を入れた第一液槽としての水素貯蔵体容器16と、シクロヘキサンに代表されるケミカルハイドライドからなる水素供給体を入れた第二液槽としての水素供給体容器17と、反応炉18と、冷却器19とを備えている。

【0035】反応炉18には、水素付加反応および脱水素反応に必要な触媒21が設置されている。また、触媒21には、これを加熱するためのヒータ22が設置されている。さらに、反応炉18には、水素貯蔵体または水素供給体という液体原料を噴射する噴射ノズル23が設置されている。

【0036】太陽電池11または風力発電機12によりつくられた電気は、インバータ24を経由して交流に変換される。変換された電気は、家庭用の電気機器25に使用されるか、電気機器25を使用していないときには、変換された電気は、電解装置13に供給される。電解装置13では、水の電気分解により水素(H<sub>2</sub>)と酸素(O<sub>2</sub>)が発生する。発生した水素は、水素反応装置14の反応炉18に供給される。

【0037】太陽電池11または風力発電機12によりつくられた電気が過剰な場合、すなわち、家庭用の電気機器25によって使用される電気以上の発電がなされている場合にも、余分な電気は、電解装置13に送られる。そして、電解装置13で発生した水素は、反応炉18に送られる。一方、水素貯蔵体容器16内にあるベンゼンに代表される水素貯蔵体は、噴射ノズル23によって、反応炉18内の触媒21に噴射される。

【0038】すると、水素貯蔵体に水素が付加して、シクロヘキサンに代表される水素供給体に変化する。ここで、触媒21は、ヒータ22によって60～120℃に加熱されている。この結果、水素付加反応による水素供給体の生成率は非常に高くなる。

【0039】反応炉18内で生成された水素供給体は、冷却器19により液化されて、水素供給体容器17に送られる。一方、水素付加反応の際に余分な水素は、燃料電池15へと送られる。

【0040】また、太陽電池11または風力発電機12によりつくられた電気では、電気機器25の電力をまかなえない場合には、水素供給体容器17内の水素供給体は、噴射機構を構成する噴射ノズル23によって、反応炉18内の触媒21に噴射される。

【0041】すると、水素供給体の脱水素反応がおきて、ベンゼンのような水素貯蔵体と水素が生成する。ここで、触媒21は、ヒータ22によって220～400℃に加熱されている。このため、かかる脱水素反応による水素貯蔵体の生成率は非常に高くなる。なお、脱水素反応の効率を考慮すると、触媒21が250～300℃となるように、ヒータ22を加熱するのがより好ましい。

【0042】反応炉18内で生成した水素貯蔵体は、冷却器19により液化されて、水素貯蔵体容器16に送られる。一方、脱水素反応により生成した水素は、燃料電池15へと送られる。

【0043】燃料電池15では、水素反応装置14から送られてくる水素と、空気中から供給される酸素との反応により電気がつくられる。こうしてつくられた電気は、家庭用の電気機器25用に使用される他、電気自動車26の動力に供給される。このように、水素反応装置14は、家庭の電力の需要に応じて、シクロヘキサンのような水素供給体の形でエネルギーを保存したり、水素供給体から脱水素反応によりエネルギーを作り出す。

【0044】なお、図2の水素貯蔵・供給システムにおいて、水素貯蔵体に、ベンゼンではなく、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、ヒフェニル、フェナスレンおよびそれらのアルキル置換体の内のいずれか1つまたはいずれかを複数混合を用いても良い。

【0045】次に、本発明の水素貯蔵・供給装置の構造を、図3に基づいて説明する。

【0046】図3は、水素の貯蔵と供給のいずれか一方を行うことができる水素貯蔵・供給装置の構成を模式的に示す図である。この水素貯蔵・供給装置30は、主に、原料供給槽31、32と、加圧タンク33と、ポンプ34と、反応炉35と、冷却槽36とを備えている。

【0047】原料供給槽32は、原料供給槽31のバッファの役割を担っている。原料供給槽31、32には、同じ種類の原料が入れられており、水素貯蔵体であるベンゼンまたは水素供給体であるシクロヘキサンが入れられる。

【0048】加圧タンク33は、原料供給槽31、32から導いたベンゼンまたはシクロヘキサンに対して、反応炉35に原料を噴射するための圧力をかける構成部である。ベンゼンまたはシクロヘキサンは、加圧タンク33と原料供給槽32との間に配置したポンプ34によって、加圧タンク33に送られる。なお、加圧タンク72近傍の配管には、圧力計40が取り付けられており、所定圧力以上になると、それを検知して、加圧タンク33内の原料を、バルブ41を開いて原料供給槽32に戻すようにしている。圧力の異常上昇による装置破損を防止するためである。

【0049】反応炉35は、ベンゼンあるいはシクロヘキサンを触媒42に噴射させて、水素付加反応または脱水素反応を起こす構成部である。ベンゼンあるいはシクロヘキサンの噴射は、バルブ43を開いて、噴射ノズル44から行うようにしている。原料を噴射ノズル44から噴射することにより、反応炉内の触媒42表面に、原料の液膜を形成しやすいようにしている。また、反応炉35には、触媒42に接した熱電対に続く温度計42aが設けられている。温度計42aにより、触媒42の温度をみるためである。また、反応炉35に入る配管近傍には、圧力計44aが設けられている。この圧力計44aによって、噴射圧を計測できる。

【0050】バルブ43は、その開閉の時間制御によって原料の瞬時的な噴射、すなわちパルス噴射を可能とするバルブである。噴射している時間は、0.5～30秒の範囲で可変できる。また、噴射を停止している時間は、0.0～30秒の範囲で可変できる。但し、通常の運転の際には、噴射時間は5.0秒が上限となるように設定されている。

【0051】噴射ノズル44は、原料の噴射範囲角度Xが圧力0.3MPa時に50度となるように設計されて

いる。原料の噴射量は、1秒間の連続噴射で5.0～40.0mlの範囲で調整可能となっている。

【0052】触媒42には、活性炭素地に白金触媒を担持させたものが用いられている。触媒88の重量は、100gとしているが、その重量や大きさは限定されない。

【0053】また、反応炉35には、触媒42を加熱するヒータ45が備えられている。ヒータ45は、触媒42を置いているヒータ格納部46に内蔵されている。ヒータ45の通電は、温度調節機47により制御可能である。用いる原料等の製造条件の相違により、触媒42の温度を変更できるようにするためである。

【0054】また、ヒータ45は、最高600℃まで加熱可能であり、100～600℃の範囲で制御可能となっている。ベンゼンの水素付加反応によりシクロヘキサンを生成させる際には、約60～120℃に加熱する。変換効率を考慮すると、好ましくは、95～105℃に加熱するのが良い。

【0055】また、シクロヘキサンの脱水素反応によりベンゼンを生成させる際には、約220～400℃に加熱する。同様に変換効率を考慮すると、好ましくは、250～300℃に加熱するのが良い。水素付加反応は発熱反応であり、脱水素反応は吸熱反応であるため、後者の反応には熱エネルギーを必要とするからである。

【0056】また、反応炉35には、炉内に水素を供給するためのバルブ48と、反応炉35内の原料を抜くためのドレインバルブ49が設けられている。バルブ48は、水素ボンベ50から、水素を反応炉35内に入れるためのバルブである。また、水素ボンベ50とバルブ48の間には、三方バルブ51が設けられている。この三方バルブ51は、窒素ボンベ52からの窒素と水素ボンベ50からの水素とを切り替えるバルブである。

【0057】なお、窒素ボンベ52からの窒素は、三方バルブ51を開いて、配管53とバルブ54とを経由して、原料供給槽31へと送られる。ベンゼンまたはシクロヘキサンを反応炉35に送る前に、原料供給系を窒素雰囲気にするためである。

【0058】また、ドレインバルブ49は、反応炉35内の原料を反応物格納槽55に入れるためのバルブである。反応炉35において、水素とベンゼンとの間で水素付加反応が起きると、シクロヘキサンという反応物が生成する。また、シクロヘキサンの脱水素付加反応が起きると、ベンゼンという反応物と水素が生成する。これらの反応物は、反応時には気体であるが、冷却槽36で冷却されると液化する。液化したシクロヘキサンまたはベンゼンは、冷却槽36から反応炉35内に戻ってくる。そして、ドレインバルブ49を開にすると、液化したシクロヘキサンまたはベンゼンは、反応炉35から反応物格納槽55に送られる。

【0059】冷却槽36は、水冷循環式の冷却装置であ

る。冷却槽36は、反応炉35から送られてくるベンゼンまたはシクロヘキサンを完全に液化させて、水素と分離するために設けられている。冷却は10〜20℃で行われ、1℃単位に可変できる。

【0060】冷却槽36で液化したベンゼンまたはシクロヘキサンは、反応炉35に戻る一方で、未反応の水素または反応により生成した水素は、バルブ57、三方バルブ58を経由して、外部に排気することができる。また、三方バルブ58には、発生ガス量計測器59が接続されており、発生したガスの分析をすることができる。

【0061】また、三方バルブ58より外部側と、水素ポンプ50および窒素ポンプ52からバルブ48に達するまでの間から分岐した先と、原料供給槽31より外部側に、それぞれバブラー60、61、62が設けられている。これらのバブラー60、61、62は、主として外部からの空気の混入と、内圧上昇時に圧力を逃がす目的で設けられている。

【0062】ここで、水素貯蔵・供給装置30を用いてベンゼンの水素付加反応により水素を貯蔵する手順と、シクロヘキサンの脱水素反応により外部に水素を供給する手順の一例について、図3に基づいて簡単に説明する。

【0063】外部からの水素を貯蔵する場合には、まず、窒素ポンプ52、三方バルブ51、バルブ54を開いて、原料供給槽31内部を窒素雰囲気にする。次に、三方バルブ51を切り替えて、水素ポンプ50、バルブ48を開いて、反応炉35内に水素を供給する。次に、反応炉35のヒータ45に通電して、触媒42の温度を100℃前後に調整する。次に、ポンプ34を運転して、原料供給槽32内のベンゼンを加圧タンク33内に供給する。原料供給槽32内のベンゼンが少なくなると、バルブ65を開いて、原料供給槽31からベンゼンが供給される。

【0064】次に、冷却槽36の冷却水の温度を10℃に調整する。そして、バルブ43をパルス制御しながら、ベンゼンを反応炉35の触媒42に向けてパルス噴射する。パルス噴射の条件としては、1.0秒の噴射と1.0秒の停止を繰り返す方法が最適である。

【0065】反応により生成したシクロヘキサンは、冷却槽36で冷却されて、反応炉35に戻る。そして、ドレインバルブ49を開にすると、反応物格納槽55に、シクロヘキサンが貯まる。一方、未反応の水素は、冷却槽36、三方バルブ58、バブラー60を経由して、外部に移動する。

【0066】一方、水素を外部に供給する場合には、まず、窒素ポンプ52、三方バルブ51、バルブ54を開いて、原料供給槽31内部を窒素雰囲気にする。次に、三方バルブ51を切り替えて、水素ポンプ50、バルブ48を開いて、反応炉35内に水素を供給する。次に、反応炉35のヒータ45に通電して、触媒42の温度を

調整する。次に、ポンプ34を運転して、原料供給槽32内のシクロヘキサンを加圧タンク33内に供給する。

【0067】次に、冷却槽36の冷却水の温度を10℃に調整する。そして、バルブ43をパルス制御しながら、シクロヘキサンを反応炉35の触媒42に向けてパルス噴射する。パルス噴射の条件としては、1.0秒の噴射と1.0秒の停止を繰り返す方法が最適である。

【0068】反応により生成したベンゼンは、冷却槽36で冷却されて、反応炉35に戻る。そして、ドレインバルブ49を開にすると、反応物格納槽55に、ベンゼンが貯まる。一方、反応により生成した水素は、冷却槽36、三方バルブ58、バブラー60を経由して、外部に移動する。

【0069】次に、水素貯蔵・供給装置30の運転前に、ラボスケールの装置で運転条件を把握した結果について説明する。

【0070】図4は、シクロヘキサンの脱水素反応の反応温度依存性を調べた結果を示すグラフである。横軸は反応温度で、縦軸は毎分の水素発生量である。図4に示すように、反応温度が523K(=250℃)の時に、水素発生量が最も多いことがわかる。また、反応温度が高すぎると、水素発生量が減少している。これは、原料の揮発分が多くなり、触媒42表面での原料の液膜が形成されにくくなるからであると考えられる。

【0071】図5は、シクロヘキサンの脱水素反応の基質濃度依存性を調べた結果を示すグラフである。横軸は基質濃度で、縦軸は毎分の水素発生量である。ここで、基質濃度とは、シクロヘキサンの供給量のことである。触媒42には0.5gの白金を用いた。また、反応温度は523Kとした。

【0072】図5に示すように、シクロヘキサンの供給量が1.7mlの時に、水素発生量が最も多いことがわかる。シクロヘキサンの供給量が増えると、水素発生量が減少するのは、触媒42に必要以上のシクロヘキサンがかかり、触媒42表面に適度な液膜を形成できなかったためであると考えられる。

【0073】以上は、シクロヘキサンの脱水素反応条件を調べるために行った実験結果であるが、シクロヘキサン以外にもデカリン等のケミカルハイドライドを使うこともできる。次に、デカリンを使ったラボスケールでの実験結果について説明する。

【0074】図6は、デカリンの脱水素反応によりナフタレンと水素が生成し、逆にナフタレンの水素付加反応によりデカリンが生成するという可逆反応式を示す図である。デカリンを用いた場合にも、シクロヘキサンを用いた場合と同様に、炭素骨格を壊すことなく、水素のみを生成できる。したがって、デカリンは、二酸化炭素の放出に伴う地球温暖化を防止できるクリーンなエネルギー源となり得る。

【0075】図7は、デカリンの脱水素反応の基質濃度依

存性を調べた結果を示すグラフである。横軸は蒸留量で、縦軸は毎分の水素発生量である。ここで、蒸留量とは、デカリンの供給量のことである。触媒42には0.5gの白金を用いた。また、反応温度は523Kとした。

【0076】図7に示すように、デカリンの供給量が1.4から1.75mlと多くなるにつれて、水素発生量が少なくなることがわかる。デカリンの供給量が増えると水素発生量が減少するのは、触媒42に必要以上のデカリンがかかり、触媒42表面に適切な液膜を形成できなかつたためであると考えられる。

【0077】図8は、ケミカルハイドライドの種類を変えて水素の発生量を比較した結果を示すグラフである。図中、白抜き三角は、デカリンのみを用いた場合を示す。また、黒の菱形は、デカリンとメチルシクロヘキサ

ンとの混液を用いた場合を、黒の四角は、デカリンとシクロヘキサンとの混液を用いた場合を、それぞれ示す。水素ガスの発生量は、時間毎に累積値で示している。反応温度は573Kで、原料の供給量は、3種類とも1.75ml/minとした。

【0078】この結果、デカリンのみを脱水素した場合には、水素ガスの発生が極めて多くなることがわかった。また、デカリンとメチルシクロヘキサンとの混液の場合には、最も水素ガスの発生量が少ないことがわかった。なお、デカリンの脱水素反応で生成するナフタレンは、融点(約80℃)が高くて高温では使いづらい。このため、デカリンよりも、シクロヘキサンを使用するのが好ましい。

【0079】

【表1】

水素放出前		水素放出後		燃料重量、容積、反応時要求熱量、水素放出反応形態				
物質名	化学式	物質名	化学式	水素 wt%	水素5Kg分 燃料重量 Kg	水素5Kg分 燃料容積 L	水素発生 要求熱量 KJ/g H <sub>2</sub>	水素放出 反応形態
シクロヘキサン	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	ベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7.20%	69.5	89.2	33.9	脱酸素
メチルシクロヘキサン	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	トルエン	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	6.17%	81.0	105.4	33.4	
デカリン	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	ナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	7.32%	88.3	78.2	30.0	
メタノール	CH <sub>3</sub> OH	酢酸メチル	HC(=O)OCH <sub>3</sub>	6.30%	72.3	100.4	22.8	
水素化リチウム	LiH	水酸化リチウム	LiOH	7.78%	64.3	68.6	-54.0	発熱
水酸化カルシウム	CaH <sub>2</sub>	水酸化カルシウム	Ca(OH) <sub>2</sub>	5.17%	96.7	72.0	-50.8	加水分解

【0080】表1は、各種ケミカルハイドライドを用いた水素放出結果を示す表である。ケミカルハイドライドとしては、シクロヘキサンあるいはデカリンの他に、メチルシクロヘキサンも使用できる。また、その他の水素を含む化合物として、メタノール、水素化リチウム、水酸化カルシウムも使用可能である。水素の発生量(=同一重量の原料に対して発生する水素の重量)だけから判断すると、水酸化リチウム、デカリン、シクロヘキサンが原料として優位性を持っている。

【0081】しかし、水素放出後の原料の使いやすさの面からいうと、ナフタレンを生成するデカリンは、シクロヘキサンよりも劣る。ナフタレンは常温で固体となり、80℃以上では液化せずに昇華してしまうからである。また、水酸化リチウムは、取り扱い上の危険性の面で、シクロヘキサンに劣る。シクロヘキサンは、脱水素

反応後にベンゼンとなる。ベンゼンは沸点80.1℃であり、ほぼ同じ沸点を持つシクロヘキサンと同様に、使いやすい原料である。したがって、水素放出量と安全を含めた使用上の容易性の観点から、シクロヘキサンが最適な原料である。

【0082】ただし、安全面での改善、使用条件の変更を行えば、シクロヘキサン以外の原料も使用できる。例えば、水素放出後に、キシレン、メシチレン、メチルナフタレン、アントラセン、ビフェニル、フェナセレンおよびこれらのアルキル置換体の内の少なくともいずれか1つとなるケミカルハイドライドが使用できる。

【0083】また、反応に用いる触媒の種類も検討した。具体的には、白金、4.5重量%タングステンに混ぜた白金、1.9wt%ロジウムを混ぜた白金を検討した。この結果、4.5重量%タングステンに混ぜた白金

の触媒を用いた時に、水素発生量が最も多くなることがわかった。

【0084】

【実施例】次に、下記に示す実施例において、シクロヘキサンを触媒にパルス噴射させる噴射条件を変えた場合の水素発生量の変化を調べた結果について説明する。

【0085】使用した触媒は、アルミナに0.5重量%の白金を担持させた円筒形の顆粒状のものを用いた。触\*

噴射間隔(sec)	実験結果		
	実験時間(min)	水素発生速度(ml/sec)	水素ガス生成効率(%)
10	17	11.0	81.7
20	82	9.8	82.3
30	48	12.3	83.3

【0088】表2に示すように、噴射間隔10秒の場合には、噴射後、17分後の水素発生速度計測値で11.0ml/secであり、実験開始から17分間の累積水素発生量から割り出した水素ガスの生成効率は、約81.7%であった。なお、水素ガスの生成効率は、理論上の水素ガス生成量に対する割合(%)をいう。

【0089】また、噴射間隔20秒の場合には、噴射後、82分後の水素発生速度計測値で9.8ml/secであり、実験開始から82分間の累積水素発生量から割り出した水素ガスの生成効率は、約82.3%であった。

【0090】また、噴射間隔30秒の場合には、噴射後、48分後の水素発生速度計測値で12.3ml/secであり、実験開始から48分間の累積水素発生量から割り出した水素ガスの生成効率は、約83.3%であった。

【0091】水素発生速度は、実験開始からの時間の経過に伴い低下するため比較できないが、水素ガスの生成効率で比較すると、当実験における噴射間隔の範囲内では、噴射間隔に依存せずに、80%以上の高い効率で水素の生成が認められた。

【0092】なお、本発明は、上述の実施の形態や実施例に限定されない。以下のような種々変化した実施の形態を採用しても良い。例えば、上述の実施の形態では、水素付加反応と脱水素反応の両反応を含むシステムを説明したが、いずれか一方のみの反応を行う装置やシステムを構成し、他方の反応を行う装置やシステムは、別のシステムとして構成しても良い。

【0093】また、燃料電池以外の発電装置を採用しても良い。例えば、水素を燃やして水を蒸騰させ、タービンを回転させて発電機の回転によって、電気をつくるようにしても良い。さらに、従来の火力発電所や原子力発電所等の電気供給システムと、この水素貯蔵・供給システムとを併用しても良い。

【0094】

【発明の効果】本発明によれば、水素付加反応あるいは脱水素反応の反応効率を高めることができる。

\* 煤の量は20gとした。触媒温度は、240~270℃とした。冷却温度は、13~15℃とした。シクロヘキサンの噴射時間は、1秒間とし、噴射を停止している噴射間隔を10秒、20秒および30秒と変化させて、各噴射間隔と水素発生量との比較を行った。

【0086】この結果を表2に示す。

【0087】

【表2】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素貯蔵・供給システムの概略をなす原理を示す図で、芳香族化合物の水素化反応と、その芳香族化合物の水素化反応により生成した化合物(以後、ケミカルハイドライドという)の脱水素反応とを利用して水素を貯蔵あるいは供給する流れを示す図である。

【図2】本発明の水素貯蔵・供給システムの実施の形態を示す図で、エネルギー自立型の家庭用自家発電を例とした水素貯蔵・供給システムを示す図である。

【図3】本発明の水素貯蔵・供給装置の実施の形態を示す図で、水素の貯蔵または供給を行うことができる水素貯蔵・供給装置を模式的に示す図である。

【図4】本発明に用いられるシクロヘキサンの脱水素反応の反応温度依存性を調べた結果を示すグラフである。

【図5】本発明に用いられるシクロヘキサンの脱水素反応の基質濃度依存性を調べた結果を示すグラフである。

【図6】本発明に使用可能なデカリンの脱水素反応によりナフタレンと水素が生成し、逆にナフタレンの水素付加反応によりデカリンが生成する反応式を示す図である。

【図7】本発明に使用可能なデカリンの脱水素反応の基質濃度依存性を調べた結果を示すグラフである。

【図8】本発明に使用可能なケミカルハイドライドの種類を変えて水素の発生量を比較した結果を示すグラフである。

【符号の説明】

13 水素供給装置

14 水素反応装置

15 発電装置

16 水素貯蔵体容器(第一液槽)

17 水素供給体容器(第二液槽)

18 反応炉

21 触媒

22 ヒータ

23 噴射ノズル

30 水素貯蔵・供給装置(水素反応装置)

50 31、32 原料供給槽(第一液槽、第二液槽)